

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-353956

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-176625

(71)Applicant : OHARA PALLADIUM KAGAKU KK

(22)Date of filing : 13.06.2000

(72)Inventor : YAMASHIDA AKIO

SHIMIZU KATSUHISA

(54) INK JET RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording material, by which an ink jet recording layer with an ink accepting layer providing thereon and having a water resistance so that recorded images and characters are not at all or hardly blurred by water can be formed.

SOLUTION: In the ink jet recording material, which is formed by providing an ink accepting layer on a base material, the ink accepting layer includes a pigment (A), a water-dispersible binder (B), a dye fixer (C) and a non-ionic polyacrylamide-based resin (D).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-353956

(P2001-353956A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

紙別記号

F I

B 4 1 M 5/00

7-73-1* (参考)

B 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-176625(P2000-176625)

(22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(71) 出願人 391034938

大原パラゾウム化学株式会社

京都府京都市上京区竹屋町通千本東入上る

主税町1092番地

(72) 発明者 山志田 明男

京都府京都市下京区下松屋町通丹波口下る

突抜一丁目345

(72) 発明者 清水 勝久

京都府宇治市羽戸山2丁目1番地の97

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

Pターム(参考) 2H086 BA15 BA33 BA35 BA36

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材

(57) 【要約】

【課題】 記録画像や文字が、水によって全く又は殆ど滲まないような耐水性を有するインキ受容層を設けたインクジェット記録層を形成するインクジェット記録材を提供すること。

【解決手段】 基材上にインキ受容層を設けたインクジェット記録材において、該インキ受容層が、顔料(A)、水分散性バインダー(B)、染料固着剤(C)及び非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂(D)を含有してなることを特徴とするインクジェット記録材。

(2)

特開2001-353956

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上にインキ受容層を設けたインクジェット記録材において、該インキ受容層が、顔料（A）、水分散性バインダー（B）、染料固着剤（C）及び非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂（D）を含有してなることを特徴とするインクジェット記録材。

【請求項2】 染料固着剤（C）が、アルキルアミン-エピハロヒドリン樹脂及び／又はポリアリルアミン系樹脂であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録材。

【請求項3】 顔料（A）、水分散性バインダー（B）、染料固着剤（C）及びポリアクリルアミド系樹脂（D）の固形分の配合割合が、（A）10重量部に対して、（B）と（D）の合計が3～20重量部、（C）0.5～4重量部であり、かつ重量比で（B）：（D）＝95～20：5～80であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録材。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録材のインキ受容層に用いられる、顔料（A）、水分散性バインダー（B）、染料固着剤（C）及び非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂（D）を含有してなることを特徴とするインキ受容層形成剤。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録材のインキ受容層に用いられる、水分散性バインダー（B）、染料固着剤（C）及び非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂（D）を含有してなることを特徴とするインキ受容層形成バインダー組成物。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録材のインキ受容層に用いられる、水分散性バインダー（B）及び非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂（D）を含有してなるインキ受容層形成バインダー組成物。

【請求項7】 請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録材のインキ受容層に用いられる、染料固着剤（C）及び非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂（D）を含有してなるインキ受容層形成染料固着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は紙、繊維シート、不織布、プラスチックフィルム等の各種基材上にインキ受容層（インクジェット記録層）を設けたインクジェット記録材に関する。さらには、当該インクジェット記録材に用いられるインキ受容層形成剤、インキ受容層形成バインダー組成物、インキ受容層形成染料固着剤組成物に関する。本発明のインキ受容層形成剤は、インキ受容層形成バインダー組成物、インキ受容層形成染料固着剤組成物から調製でき、前記基材に含浸又はコーティングされて、前記基材上にインキ受容層を形成する。

【0002】

2

【従来の技術】インクジェット記録方式は、騒音の発生が少なく、高速、高密度記録が可能であり、しかもフルカラー対応が容易であることから、近年急速に普及している。

【0003】このようなインクジェット記録に用いられる記録材には、（1）インキの吸収が早く、しかも滲んだり、汚れが発生しないこと、（2）インキドットの擴方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ均一であること、（3）インキドットの濃度が高く、しかも鮮明であること、さらには、（4）記録画像が濡れた場合に滲んだり、濡れた状態で摩擦した場合に記録画像が消失しないこと（耐水性）、（5）保存中に記録画像が退色したり、記録材表面が劣化しないこと（耐候性）等が要求されている。

【0004】そして、これらの要求に応えるべく、従来から、インクジェット記録材としては、顔料、バインダー、染料固着剤等が配合されたインキ受容層を、紙、繊維シート、不織布、プラスチックフィルム等の各種基材上に形成したものが用いられている。

【0005】前記バインダーとしては、たとえば、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、合成蛋白、澱粉、ポリビニルアルコール及びそれらの変性物、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、アクリルアミド系共重合体、アクリル系共重合体等の水溶性樹脂；ステレン-ブタジエン系共重合体エマルジョン、アクリル系共重合体エマルジョン、酢酸ビニル系共重合体エマルジョン等の合成樹脂エマルジョン等が用いられている。また、染料固着剤には、ジシアニジアミド複合物、ポリアミン誘導体、ポリエチレンジアミン、カチオン性アクリル系樹脂、カチオン性ポリウレタン樹脂等の各種のカチオン性樹脂等が用いられている。

【0006】しかし、前記バインダーと染料固着剤を組み合わせたバインダー組成物から形成されるインキ受容層は、染料固着剤により耐水化を行っているにも拘わらず、その耐水性は十分であるとはいえなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、記録画像や文字が、水によって全く又は殆ど滲まないような耐水性を有するインキ受容層を設けたインクジェット記録材を提供することを目的とする。さらには、本発明は、前記インクジェット記録材に用いられるインキ受容層形成剤、インキ受容層形成バインダー組成物およびインキ受容層形成染料固着剤を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、以下に示すインクジェット記録材、さらにはインキ受容層形成剤、インキ受容層形成バインダー組成物およびインキ受容層形成染料固着剤により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

50

(4)

特開2001-353956

5

ェット記録材に用いられるものを特に制限なく使用することができる。これら顔料(A)は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0023】水分散性バインダー(B)としては、乾燥塗膜が水不溶性になる樹脂を彼分散体とする各種のエマルジョンを特に制限なく使用することができる。かかる水分散性バインダー(B)としては、たとえば、スチレン-ブタジエン系共重合体エマルジョン、アクリル系単独重合体エマルジョン、アクリル系共重合体エマルジョン、酢酸ビニル系単独重合体エマルジョン、酢酸ビニル系共重合体エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン等があげられる。これら水分散性バインダー(B)は1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】染料固着剤(C)としては、従来より使用されている各種のカチオン性樹脂を特に制限なく使用することができる。染料固着剤(C)の具体例としては、たとえば、アルキルアミン-エピハロヒドリン樹脂、ジシアンジアミド-ホルムアルデヒド縮合物、ポリアルキレンポリアミン-ジシアンジアミド縮合物、ポリアミドポリアミン-エピクロヒドリン樹脂、ポリアリルアミン系樹脂、ジアリルアミン-二酸化硫黄共重合体等があげられる。これら染料固着剤(C)は1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、前述の通り、これら染料固着剤(C)のなかでも、アルキルアミン-エピハロヒドリン樹脂、ポリアリルアミン系樹脂が好ましい。

【0025】非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂(D)は、当該樹脂(D)を構成するモノマーユニットとして、アクリルアミドを主成分として含有しているものであり、アクリルアミドの単独重合体または共重合体のいずれでもよい。ポリアクリルアミド系樹脂(D)は、通常、アクリルアミドを60モル％程度以上、さらには70モル％以上含有している。また、ポリアクリルアミド系樹脂(D)は、実質的に非イオン性であるため、アクリルアミドの共重合成分としては、非イオン性モノマーが用いられる。非イオン性モノマーとしては、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン等があげられる。

【0026】なお、ポリアクリルアミド系樹脂には、アクリルアミドとカチオン性モノマーを共重合したり、ポリアクリルアミド系樹脂にマンニッヒ反応やホフマン分解反応を施すことによってカチオン性を付与したカチオン性ポリアクリルアミド系樹脂や、アクリルアミドとアニオン性モノマーを共重合したり、ポリアクリルアミド系樹脂を加水分解することによってアニオン性を付与したアニオン性ポリアクリルアミド系樹脂があるが、本発明の非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂(D)に代えて、カチオン性ポリアクリルアミド系樹脂を用いた場合には、樹脂の水溶性が向上するためか、記録画像の耐

6

水性に劣るようになり、アニオン性ポリアクリルアミド系樹脂を用いた場合には、染料固着剤(C)であるカチオン系樹脂とイオンコンプレックスを形成して凝集してしまうため好ましくない。ただし、本発明の非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂(D)は実質的に非イオン性であればよく、前記アニオン性またはカチオン性に係るイオン価が、本発明の目的を阻害しない程度の 1 meq/g 以下であれば、ポリアクリルアミド系樹脂(D)はイオン性を有していてもよい。

【0027】本発明のインキ受容層形成材は、前記顔料(A)、水分散性バインダー(B)、染料固着剤(C)及びポリアクリルアミド系樹脂(D)を適宜に混合することにより調製される。例えば、インキ受容層形成材は、前記(A)～(D)を一括混合することにより調製することができる。また(B)～(D)からインクジェット記録材用バインダー組成物を別途調製した後、これを顔料(A)と混合したり、(C)と(D)から染料固着剤組成物を別途調製した後、これを(B)及び(A)と混合することにより調製することもできる。更には、(B)と(D)からインクジェット記録材用バインダー組成物を別途調製した後、これを(A)及び(C)と混合してもよい。(B)と(D)から別途調製される前記インクジェット記録材用バインダー組成物としては、(D)を保護コロイドとして使用して、(D)水溶液中で(B)を構成するモノマーを乳化剤の存在下または不存在下に1種または2種以上を組み合わせて重合した水分散液を使用することもできる。なお、各成分の配合は前記配合割合となるようにするのが好ましい。

【0028】また、前記塗工液には、必要に応じて、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、浸透剤、湿潤剤、熱ゲル化剤、溶剤、香味付け等の色調調整用の染料・顔料、蛍光染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、防霉剤、帯電防止剤、架橋剤等のインクジェット記録材のインキ受容層形成剤に用いられる各種助剤類を添加することができる。

【0029】こうして得られた本発明の塗工液(インキ受容層形成剤)は、紙、繊維シート、不織布、プラスチックフィルム等の前記各種基材上に塗工されインキ受容層を形成する。塗工は、常法に従い、サイズプレス、グレートロール、バーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドブレードコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、キャストコーター、スプレー装置等、公知のコーターを使用して行われる。

【0030】かくして得られたインクジェット記録材はそのままで使用できるが、必要により例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー等で加圧及び/又は加熱ロールニップ間を通し、常法により表面を平滑化することもできる。

【0031】

(5)

特開2001-353956

7

【実施例】以下に、本発明を実施例をあげて詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、各例中、「部」、「%」は、断りのない限り重量基準を表わす。

【0032】実施例1

(A) シリカ (商品名: ミズカシルP-78D、水澤化学工業(株)製) の17%懸濁液58.8部、(B) ポリアクリル酸ブチルエマルジョン (固形分28.4%) 13部、(D) ポリアクリルアミド水溶液 (商品名: パラゾールMG、大原パラヂウム化学(株)製、固形分10%) 13部、及び(C) アルキルアミン-エビハロヒドリン樹脂 (商品名: パラコンPJ、大原パラヂウム化学(株)製、固形分46%) 2.2部を均一に混合してインキ受容層形成剤を調製した。

【0033】実施例2

実施例1において、(B) ポリアクリル酸ブチルエマルジョン13部を(B) ポリ酢酸ビニルエマルジョン (商品名: パラゾール550、大原パラヂウム化学(株)製、固形分50%) 7.4部に代えた以外は実施例1と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0034】実施例3

実施例2において、(B) ポリ酢酸ビニルエマルジョン及び(D) ポリアクリルアミド水溶液の配合量を、それぞれ4部及び30部に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0035】実施例4

実施例2において、(B) ポリ酢酸ビニルエマルジョン及び(D) ポリアクリルアミド水溶液の配合量を、それぞれ16部及び10部に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0036】実施例5

実施例2において、(B) ポリ酢酸ビニルエマルジョン及び(D) ポリアクリルアミド水溶液の配合量を、それぞれ8部及び50部に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0037】実施例6

実施例1において、(B) ポリアクリル酸ブチルエマルジョン13部を(B) 非イオン性のポリエステル系ポリウレタンエマルジョン (商品名: パラゾールPN-17、大原パラヂウム化学(株)製、固形分33%) 11.2部に代えた以外は実施例1と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0038】実施例7

実施例2において、(C) アルキルアミン-エビハロヒドリン樹脂2.2部を(C) ポリアリルアミン系樹脂 (商品名: アデカカチオエースDM-50、旭電化工業(株)製、固形分40%) 2.5部に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0039】実施例8

実施例2において、(B) ポリ酢酸ビニルエマルジ

8

ン、(D) ポリアクリルアミド水溶液、及び(C) アルキルアミン-エビハロヒドリン樹脂の配合量を、それぞれ4部、20部及び4.3部に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0040】実施例9

実施例1において、(B) ポリアクリル酸ブチルエマルジョン13部及び(D) ポリアクリルアミド水溶液13部を、(B+D) 非イオン性のポリアクリルアミド系樹脂中でアクリル酸エステル及び酢酸ビニルを共重合した樹脂エマルジョン (商品名: パラゾールMK-2、大原パラヂウム化学(株)製、固形分16%、(B):

(D) の固形分重量比は75:25) 31.3部に代えた以外は実施例1と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0041】比較例1

(A) シリカ (商品名: ミズカシルP-78D、水澤化学工業(株)製) の17%懸濁液58.8部、(B) ポリアクリル酸ブチルエマルジョン (固形分28.4%) 17.6部、及び(C) アルキルアミン-エビハロヒドリン樹脂 (商品名: パラコンPJ、大原パラヂウム化学(株)製、固形分46%) 2.2部を均一に混合してインキ受容層形成剤を調製した。

【0042】比較例2

実施例2において、(D) ポリアクリルアミド水溶液13部を(D') ポリビニルアルコール (PVA-217、(株)クラレ製) 10%水溶液13部に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0043】比較例3

実施例2において、(D) ポリアクリルアミド水溶液13部を(D') カチオン性のマンニッヒ変性ポリアクリルアミド系樹脂 (商品名: ポリストロン406、荒川化学工業(株)製、固形分10.2%) 12.7に代えた以外は実施例2と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0044】比較例4

実施例1において、ポリアクリル酸ブチルエマルジョン13部をポリビニルアルコール10%水溶液37部に代えた以外は実施例1と同様にしてインキ受容層形成剤を調製した。

【0045】実施例1~9及び比較例1~4で得られたインキ受容層形成剤 (塗工液) を、坪量70g/m² の上質紙に乾燥塗工量が10~15g/m² になるようにコーティンググロッド (ワイヤーバー) を用いて塗工し、120℃で3分間乾燥して各記録材試料を作成した。

【0046】得られた各記録材試料を、エプソン社製プリンターPM-750Cを用いてカラーインクジェット記録を行い、下記に示す方法で耐水性 (耐滲み性、耐摩擦性) 及び耐熱性を評価した。その結果を表1に示す。

なお表1の評価項目の箇の括弧内に示した色は、評価の

(5)

特開2001-353956

9

10

際に用いたインキの色である。

【0047】耐水性（耐滲み性）：上記記録材試料の記録部に水を1滴滴下し、5分間放置後、過剰の水を拭取り、原乾して「滲み」の状態を目視観察した。

5級（優）：全く滲みは認められない。1級（劣）：滲みのため記録部分が消失して判読困難。として、5段階で評価した。

【0048】耐水性（耐摩擦性）：上記の評価で滲みの評価が5及び4の記録材試料について、上記により記録された記録部分に水を1滴滴下後、指で軽く擦って記録*10

*部分が消失するまでの回数を測定した。

○（30回以上でも消失しない）。△（10～30回で消失）。×（10回以下で消失）。

【0049】耐候性：上記記録材試料の記録部をフェードメーターにて20時間照射後、退色の状態を目視で判定した。

5級（優）：全く退色しない。1級（劣）：退色により記録部分が殆ど消失。として、5段階で評価した。

【0050】

【表1】

	耐水性		耐候性 (級)
	耐滲み性 (級)	耐摩擦性 (級)	
実施例 1	5	○	4
実施例 2	5	○	4
実施例 3	5	○	4
実施例 4	5	○	4
実施例 5	5	○	4
実施例 6	5	○	4
実施例 7	5	○	4
実施例 8	4	○	4
実施例 9	5	○	4
比較例 1	3	—	3
比較例 2	3	—	4
比較例 3	3	—	3
比較例 4	4	×	4

表1 から分かるように、実施例1～9のインキ受容層形成剤から形成されたインキ受容層を有する本発明に関わるインクジェット記録材は、耐水性に優れている。しかも耐候性の低下が少ない。これに対し、比較例1では、染料固着向上剤であるポリアクリルアミド系樹脂（D）を配合しないため耐水性が不十分であり、比較例2では、ポリアクリルアミド系樹脂（D）の代わりにポリビニルアルコールを用いているため耐水性が不十分である。また、比較例3ではポリアクリルアミド系樹脂（D）の代わりに、カチオン性のポリアクリルアミド系樹脂を用いているため耐水性が不十分であり、耐候性の低下も大きい。また、比較例4のように、バインダーとして、水溶性バインダーを使用すると、耐水性の評価の

耐滲み性は比較的良好ではあるが、耐摩擦性は非常に低下した。

【0051】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録材は、記録画像や文字の耐水性に優れたインキ受容層を有し、記録画像が水により全く又は殆ど滲まない。また従来のインクジェット記録材は、耐水性と耐候性の両者を満足させることは困難であったが、前記本発明のインクジェット記録材は耐水性とともに耐候性のいずれにも優れている。さらには、本発明によれば平滑性、画像鮮明性（ドット再現性）にも優れたインキ受容層を有するインクジェット記録材を提供できる。